

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 2 月 27 日 (27.02.2003)

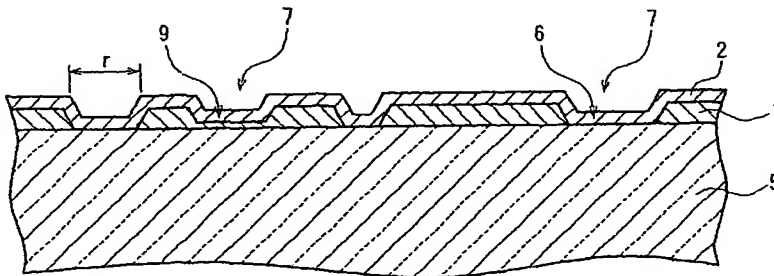
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/017378 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 31/042, C23C 16/30 (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒530-6026 大阪府 大阪市 北区天満橋1丁目8番30号 OAP タワー 26 階 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/08096
- (22) 国際出願日: 2002 年 8 月 8 日 (08.08.2002) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-244694 2001 年 8 月 10 日 (10.08.2001) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目7番28号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤沢 章 (FUJISAWA, Akira) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 末吉 幸雄 (SUEYOSHI, Yukio) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE-USE SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 光電変換装置用基板



(57) Abstract: A photoelectric conversion device-use substrate significant in optical confinement effect, comprising, formed on an alkali-component-containing sheet of glass in the order mentioned, a first base film mainly containing at least one kind of material selected from tin oxide, titanium oxide and indium oxide, a second base film, and a conductive film, the area ratio of recesses formed in the surface of the second base film being at least 20% and up to 50%. The first base film is formed on a sheet of

glass of at least 600°C by a chemical vapor deposition method using a film forming gas containing a compound gas containing at least one kind of metal selected from tin, titanium, indium and zinc and a halogen-containing gas not containing the above metal.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/017378 A1



---

(57) 要約:

本発明は、光閉じこめ効果の大きい光電変換装置用基板を提供する。この基板では、アルカリ成分を含有するガラス板上に、酸化錫、酸化チタン、酸化インジウムおよび酸化亜鉛から選ばれる少なくとも1種を主成分とする第1の下地膜と、第2の下地膜と、導電膜とがこの順に形成され、第2の下地膜の表面に形成された凹部の面積比率が20%以上50%以下である。前記第1の下地膜は、600℃以上のガラス板上に、錫、チタン、インジウムおよび亜鉛から選ばれる少なくとも1種の金属を含む化合物ガスと、前記金属を含まないハロゲン含有ガスとを含む被膜形成ガスを用いた化学気相法によって形成される。

## 明 細 書

### 光電変換装置用基板

#### 技術分野

本発明は、光電変換装置用基板およびその製造方法に関する。

#### 背景技術

5      光電変換装置用基板のガラス板と導電膜との間には、ガラス板中のアルカリ成分の導電膜への拡散を防止するために下地膜が形成されることがある。ナトリウムなどのアルカリ成分が導電膜へと拡散すると、導電膜の特性が劣化するからである。アルカリ成分の拡散防止のためには、通常、酸化珪素膜が用いられる。

10      薄膜型太陽電池（薄膜型光電変換装置）では、結晶性の導電膜の表面凹凸が光電変換層への光閉じ込めに利用される。このため、導電膜の表面形状については、多くの検討が重ねられてきた。大きな光閉じこめ効果を得るためには、表面凹凸を反映するヘイズ率は高いほうがよい。

特開 2 0 0 1 - 5 3 3 0 7 号公報に開示されている光電変換装置用基板では、導電膜の表面凹凸を大きくするために、下地膜が利用されている。この基板では、ガラス板側の第 1 の下地膜に孔が形成され、この孔に起因する第 2 の下地膜の凹凸により、導電膜を構成する結晶粒が局部的に大きく成長する。これに伴って、基板のヘイズ率も増加する。

特開 2 0 0 1 - 5 3 3 0 7 号公報に開示されている基板は、工業的  
20      量産にも適している。しかし、この公報に開示されている方法により製造できる下地膜の孔の数や大きさには限界があった。さらに大きな光閉じこめ効果を得るために、光電変換装置用基板には、より高いヘイズ率が求められている。

#### 発明の開示

本発明は、下地膜を利用してヘイズ率を高めた光電変換装置用基板とその製造方法のさらなる改善を目的とする。

上記目的を達成するために、本発明の光電変換装置用基板は、アルカリ成分を含有するガラス板上に、酸化錫、酸化チタン、酸化インジウムおよび酸化亜鉛から選ばれる少なくとも１種を主成分とする第１の下地膜と、第２の下地膜と、導電膜とがこの順に形成され、第２の下地膜の表面に凹部が形成され、この凹部の面積比率が２０％～５０％、好ましくは２０％～４０％であることを特徴とする。

上記光電変換装置用基板によれば、従来よりも第２の下地膜の表面に高い比率で凹部が存在し、これに伴い導電膜の表面凹凸が大きくなる。このため、下地膜および導電膜を含めた膜全体でのヘイズ率が増し、より大きな光閉じこめ効果を得ることができる。凹部の面積比率が高すぎると、凹部間に残存する凸部が起点となって導電膜を構成する結晶粒が異常に成長することがあるため、本発明ではこの比率を上記範囲とした。

上記面積比率での分布を考慮すると、凹部の平均径は、１００ｎｍ～１０００ｎｍ程度でもよいが、２００ｎｍ～６００ｎｍが好ましい。凹部の平均径が小さ過ぎると、小さい孔が多数散在することになり、導電膜の表面凹凸が十分な大きさにまで成長しない。逆に平均径が大き過ぎると、大きな凹部が点在することになり、第２の下地膜の表面に凹凸が存在する効果が十分に発揮されない。

上記好ましい範囲の面積比率および平均径を有する第２の下地膜の表面の凹部は、第１の下地膜の表面形状、例えば第１の下地膜の凹部、より具体的には孔および／または窪み、好ましくは孔、を反映させることにより形成できる。なお、本明細書では、「孔」を膜を貫通する凹部（貫通孔）の意味で、「窪み」を膜を貫通しない凹部（非貫通孔）の意味で用いる。「凹部」は、単に、表面が周囲よりも後退している状態を意味

する。第2の下地膜の凹部は、アルカリ成分の拡散を防止するために、「窪み」であることが好ましく、換言すれば、第2の下地膜は、第1の下地膜と導電膜との間の界面全面に介在していることが好ましい。

本発明の好ましい一形態は、第1の下地膜の表面形状を反映して第2の下地膜の表面に凹部が形成され、この面積比率が20%～50%、好ましくは20%～40%の範囲にあり、上記凹部の平均径が200nm～600nm、好ましくは200nm～500nmの範囲にある光電変換装置用基板である。

本発明は、さらに、上記光電変換装置用基板の製造に適した方法も提供する。この方法は、アルカリ成分を含有するガラス板上またはガラス板製造工程におけるガラスリボン上に、酸化錫、酸化チタン、酸化インジウムおよび酸化亜鉛から選ばれる少なくとも1種を主成分とする第1の下地膜と、第2の下地膜と、導電膜とをこの順に形成するに際し、600℃以上、好ましくは650℃以上のガラス板上またはガラスリボン上に、錫、チタン、インジウムおよび亜鉛から選ばれる少なくとも1種の金属を含む化合物ガスと、上記金属を含まないハロゲン含有ガスとを含む被膜形成ガスを用いた化学気相法（CVD法）により、第1の下地膜を、表面に凹部を含む状態で形成することを特徴とする。引き続き、第2の下地膜を、この膜の表面に第1の下地膜の凹部を反映した凹部が形成されるように、成膜するとよい。

ハロゲン含有ガスにより、第1の下地膜における凹部の生成が促進され、これによって第2の下地膜の凹部の面積比率も増加する。特開2001-53307号公報に開示されている方法では、膜の主成分となる金属とハロゲンとを含む化合物（例えば有機錫塩化物）が用いられ、この化合物の分解のみによりハロゲン（例えば塩素）が供給されてきた。しかし、この方法では、ガラス表面にハロゲンが十分に供給されず、孔

の生成も制限されていた。一方、本発明の方法によれば、上記金属を含まず、より反応性が高い上記ハロゲン含有ガスを用いることにより、ガラス表面のアルカリ成分（例えばナトリウム）とハロゲン（例えば塩素）との反応が促進され、生成した塩（例えば塩化ナトリウム）が消失して  
5 形成される凹部（孔および／または窪み）も増加する。金属を含む化合物ガスにハロゲンを含有させ（即ち、金属原子およびハロゲン原子を含む化合物ガスを用い）、両方のガスからハロゲンを供給すると、凹部の生成をさらに促進できる。

本発明の光電変換装置用基板は、上記製造方法以外の方法により得る  
10 こともできる。この方法は、ガラス板上またはガラス板製造工程におけるガラスリボン上に、酸化錫、酸化チタン、酸化インジウムおよび酸化亜鉛から選ばれる少なくとも１種を主成分とする第１の下地膜と、第２の下地膜と、導電膜とをこの順に形成するに際し、ガラス板またはガラスリボンの表面、第１の下地膜の表面および第２の下地膜の表面から選  
15 ばれる少なくとも一つの表面に、腐食性ガスを供給してその表面を化学的に浸食することを特徴とする。腐食性ガスは、ガスを供給する表面に化学的に作用して凹部を形成できるものであれば制限はなく、表面を構成する材料に応じて選択すればよい。

この方法を用いて第２の下地膜に腐食性ガスを作用させれば、第１の下地膜の表面形状に頼ることなく、第２の下地膜の表面に凹部を形成できる。このように、第２の下地膜の凹部は、第１の下地膜の表面形状に由来していてもいなくてもよい。第１の下地膜に形成した凹部を利用する方法と、腐食性ガスを利用する方法を併用しても構わない。

本発明の別の好ましい形態は、実質的に平坦な表面を有する第１の下地膜上に、凹部を有する第２の下地膜が形成され、この凹部の面積比率  
25 が２０％～５０％、好ましくは２０％～４０％の範囲にあり、上記凹部

の平均径が200nm～600nm、好ましくは200nm～500nmの範囲にある光電変換装置用基板である。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の光電変換装置用基板の一形態の断面図である。

5 図2は、本発明の光電変換装置用基板の一形態（ただし、導電膜を除いた状態）の断面図である。

図3は、本発明の光電変換装置用基板を製造する装置の一例の構成を示す図である。

10 図4は、本発明の光電変換装置用基板の一例の第2の下地膜の表面をSEMで観察した状態を示す図である。

図5は、図4と同様、本発明の光電変換装置用基板の一例の第2の下地膜の表面をSEMで観察した状態を示す図である。

#### 発明の実施の形態

以下、本発明の好ましい実施形態を図面を参照して説明する。

15 図1は、本発明の光電変換装置用基板の一例を示す断面図である。この基板では、ガラス板5の平滑な表面上に、第1の下地膜1、第2の下地膜2、導電膜3が順に積層されている。第1の下地膜1には、この膜を貫通する孔6が形成されている。孔6には第2の下地膜2が入り込み、その結果、孔の上部において、第2の下地膜の表面に凹部7が形成され  
20 ている。

図2は、下地膜1、2のみを形成した状態の基板の一例を示す断面図である。第2の下地膜2の表面には、凹部7が散在しており、全下地膜表面に占める凹部の面積の比率が上記所定範囲となっている。凹部7は、孔6の上方のみならず、第1の下地膜1の窪み9の上方にも形成されて  
25 いる。凹部7の平均径は、各凹部について、面積が同一である円形凹部の直径を求め、その平均値を算出して定める。図示した凹部が平面視で

円形であると仮定すれば、凹部の直径は、図中  $r$  に相当する。

凹部 7 の上方では、導電膜 3 の表面凹凸が大きくなる傾向がある。これは、第 2 の下地膜 2 の凹凸が、結晶粒の成長核として作用するためである。実際に、凹部の上方には、局部的に大きく成長した結晶が存在する  
5 ことが多い。こうして形成された大きな結晶粒 8 が散在するため、この基板へと入射する光（通常、図示下方、ガラス板 5 側から入射する）は、第 2 の下地膜 2 と導電膜 3 との界面において、さらには導電膜の表面においてより強く散乱し、その結果、膜全体のヘイズ率も向上する。

全表面を第 2 の下地膜 2 が覆っているため、貫通孔 6 が形成されてい  
10 ても、導電膜 3 はガラス板 5 と接していない。このように、第 2 の下地膜 2 は、好ましくは導電膜 3 とガラス板 5 との間の界面全面に介在し、ガラス板から導電膜へのアルカリ成分の拡散を抑制して、導電膜の劣化を抑制する。

第 1 の下地膜 1 は、酸化錫、酸化チタン、酸化インジウムおよび酸化  
15 亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種を主成分とする結晶性の被膜であることが好ましい。主成分とは、慣用のとおり、50 重量%以上を占める成分を指す。したがって、「主成分」の使用により微量成分の添加は排除されない。第 1 の下地膜は、フッ素、塩素その他の微量成分が含まれていても構わない。その他の成分を含む下地膜の一例は、珪素を含有する  
20 酸化錫膜 ( $\text{SnSiO}$ ) である。

第 2 の下地膜 2 は、酸化珪素および酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種を主成分とすることが好ましく、特に、酸化珪素膜が好適である。ここでも、第 2 の下地膜からその他副成分が排除されるわけではない。第 2 の下地膜の好ましい例には、酸炭化珪素膜 ( $\text{SiOC}$ ) や  
25 錫を含有する酸化珪素膜 ( $\text{SiSnO}$ ) が含まれる。

導電膜 3 は、酸化錫を主成分としていることが好ましい。導電性の向



上のために、フッ素、アンチモンなどの微量成分を添加した酸化錫膜が特に好適である。添加する元素の量は特に制限されないが、フッ素であれば0.05～1重量%が適当である。導電膜の主成分として、酸化亜鉛などその他の結晶性酸化物を用いても構わない。

- 5      上記各膜の好ましい膜厚を以下に例示する。カッコ内は、さらに好ましい膜厚範囲である。

第1の下地膜   : 10nm～100nm (20nm～80nm)

第2の下地膜   : 10nm～100nm (20nm～60nm)

導電膜           : 400nm～1500nm (600nm～1000nm)

10   nm)

- ただし、第1の下地膜の膜厚( $T_1$ )に対する第2の下地膜の膜厚( $T_2$ )の比率( $T_2/T_1$ )は、0.2～2.0、特に0.3～1.2の範囲が好適である。この比率が低すぎると第2の下地膜の膜厚が薄くなり、アルカリ成分の拡散を防止する効果が不十分となることがあり、逆に高
- 15   すぎると孔の上部が平坦化されることがある。第1の下地膜においても、結晶粒の成長に伴い、その表面には凹凸が生じる。しかし、上記程度に薄い第1の下地膜では、この凹凸はごく微細で実質的に平坦とみなせる程度のものに過ぎない。実際に、この微細な凹凸は、第2の下地膜により平坦化されるため、その表面に影響を与えることはできない。

- 20   本発明の基板は、図示した形態や上記説明に限定されるわけではない。例えば上記のように、第2の下地膜の表面に直接凹部を形成する場合は、第1の下地膜は平坦であっても構わない。具体的には、第2の下地膜として酸化珪素膜を形成し、その表面に腐食性ガス、例えばフッ化水素(HF)ガス、を吹きつければ、第1の下地膜の表面形状に由来しない凹部
- 25   を第2の下地膜に形成できる。基板とするガラスに腐食性ガスを吹きつけてもよい。ガラスに用いる腐食性ガスとしてもHFガスが好適である。

ガラス表面に予め凹凸を設けておけば、第2の下地膜の表面凹凸をより大きくすることもできる。この方法は、薄い下地膜が望ましい場合に有利であり、また、導電膜を厚くすることなく所望のヘイズ率を得ることを容易とする。

- 5      凹部の形状、分布も上記に制限されない。各下地膜や導電膜は、単層膜であっても十分に効果が得られるが、複層膜としても構わない。製法も、以下に例示する方法が好適であるが、これに制限されるわけではなく、基板として予め成形したガラス板を用いてもよい。

- 10      上記基板を工業的に量産する好ましい方法としては、フロートガラス製造工程において、ガラスリボンが有する熱を利用することにより、上記各膜をガラスリボンのトップ面に順次堆積するオンラインCVD法を挙げることができる。ここで、トップ面とは、フロート製法中、フロートバスにおいて、錫浴に接して成形される面（ボトム面）と反対側の面である。

- 15      フロート法におけるガラスリボン表面にCVD法により薄膜を形成するための装置の一例を図3に示す。この装置では、熔融したガラス原料が窯11から錫フロート槽12へと流れ出し、この槽内の錫浴15上で帯状に成形されて下流側へと移動する。槽内には、ガラスリボン10の直上に所定個数のコート16（図示した形態では3つのコート16a、  
20      16b、16c）が配置されている。コートの数や配置は、形成する被膜の種類や厚さに応じて適宜選択できる。これらのコートから、気化した原料（被膜形成ガス）がガラスリボン10の表面に供給され、膜が積層されていく。なお、ガラスリボン10の温度は、コート16の直前で所定温度となるように、錫フロート槽12内に配置されたヒーターおよびクローラー（図示省略）により制御される。錫フロート槽12内で被膜  
25      が形成されたガラスリボン10はロール17によって引き上げられ、徐

冷炉 1 3 で冷却され、さらに下流側で所定の大きさに切断される。

第 1 の下地膜に凹部（孔および／または窪み）を形成するためには、この膜を、ハロゲン化合物を含有する被膜形成ガスを用い、高温（例えば 6 0 0 ℃、好ましくは 6 5 0 ℃以上）のガラス上に成膜すればよい。

- 5 第 1 の下地膜に形成される凹部は、ハロゲン原子（例えば塩素）が、ガラス中に含まれるアルカリ成分（例えばナトリウム）と反応して生成した塩（例えば塩化ナトリウム）が消失して形成される。なお、ガラスの温度に、特に上限はないが、通常は、7 5 0 ℃以下が適当である。

- 凹部の数を増やし、これらの径を大きくするには、塩の生成を促進すればよい。塩の生成の促進には、高い基板温度、高いハロゲン濃度、反応性に富むハロゲン含有ガスの使用などが有効である。膜に金属原子を供給する化合物のみからハロゲンを供給すると、ハロゲンの供給量のみを独立して制御できない。したがって、ハロゲン濃度を高めるためには、被膜形成ガスに、被膜の主成分となる金属を含まないハロゲンガスやハ  
10 ロゲン化物ガス（例えば、塩素ガス、塩化水素ガス、クロロホルム）をさらに添加するとよい。これらのガスは、上記金属を含むハロゲン含有化合物よりもガラス表面における反応性に富んでいる。

ハロゲン含有ガスの添加量は、効果が認められる範囲であればよいが、被膜形成ガスの 2 ～ 2 0 モル%とするとよい。

- 20 C V D 法により酸化錫膜を形成する場合の錫原料としては、モノブチル錫トリクロライド、四塩化錫、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジクロライド、ジオクチル錫ジクロライド、テトラメチル錫などが挙げられる。第 1 の下地膜を成膜する際には、モノブチル錫トリクロライド、ジメチル錫ジクロライドなどの有機錫塩化物が好適である。酸化原料と  
25 しては、酸素、水蒸気、乾燥空気などを用いればよい。導電膜にフッ素を添加する場合のフッ素原料としては、フッ化水素、トリフルオロ酢酸、

プロモトリフルオロメタン、クロロジフルオロメタンなどが挙げられる。

酸化チタン膜、酸化インジウム膜または酸化亜鉛膜を形成する場合には、上記錫原料に代えて、例えば、その金属の塩化物（四塩化チタン、二塩化亜鉛など）を用いればよい。

- 5      CVD法により酸化珪素を主成分とする薄膜を形成する場合、珪素原料としては、モノシラン、ジシラン、トリシラン、モノクロロシラン、1, 2-ジメチルシラン、1, 1, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、テトラメチルオルソシリケート、テトラエチルオルソシリケートなどが挙げられる。この場合の酸化原料としては、酸素、水蒸気、  
10   乾燥空気、二酸化炭素、一酸化炭素、二酸化窒素、オゾンなどが適用である。なお、モノシランなど反応性の極めて高い原料を使用する場合には、エチレン、アセチレン、トルエンなどの不飽和炭化水素ガスを添加して反応性を制御してもよい。

- 酸化アルミニウム膜をCVD法により成膜する場合のアルミニウム原料としては、トリメチルアルミニウム、アルミニウムトリイソプロポキサイド、塩化ジエチルアルミニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、塩化アルミニウムなどが挙げられる。この場合の酸化原料としては、酸素、水蒸気、乾燥空気などが適している。  
15

- 以上例示したCVD法は、腐食性ガスを用いて凹部を形成する方法にも適用できる。被膜形成原料を気体として供給するCVD法による量産工程には、腐食性ガスを用いる工程を組み込みやすい。他の成膜法による製造を排除するわけではないが、CVD法による各膜の連続成膜は、本発明の基板の効率的な量産方法である。  
20

### 実施例

- 25      以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例により限定を受けるものではない。

以下の実施例、比較例では、上記で説明したような複数のコータを用いたCVD法により、ガラスリボン表面に薄膜を積層した。成膜の際には、錫フロート槽空間に98体積%の窒素と2体積%の水素からなる混合ガスを供給し、槽外よりもやや高圧となるように維持した。錫フロート槽内に、溶融窯で溶融したソーダライムガラス生地を流し込み、成形して厚み4mmのガラスリボンとした。槽内でトップ面に所定の薄膜を積層したガラスリボンは徐冷炉で徐冷し、さらに下流側で洗浄、乾燥、切断した。以下、具体的な成膜方法について説明する。

(比較例1)

10 最上流側に位置するコータ直前のガラスリボン表面温度を750℃とし、このコータから、ジメチル錫ジクロライド(DMT)、酸素、ヘリウム、窒素からなる混合ガスを供給した。続けて、下流側のコータから、モノシラン、エチレン、酸素、窒素からなる混合ガスを供給した。引き続き、さらに下流側のコータから、DMT、酸素、水蒸気、窒素、フッ化水素からなる混合ガスを供給した。こうして、ガラスリボンのトップ面に膜厚が約30nmの酸化錫膜、膜厚が約30nmの酸化珪素膜、膜厚が約850nmのフッ素含有酸化錫膜がこの順に積層された供試体を得た。

(比較例2)

20 比較例1において、最上流側に位置するコータ直前のガラスリボン表面温度を700℃に変更した以外は同様にして供試体を得た。

(比較例3)

比較例1において、最上流側に位置するコータ直前のガラスリボン表面温度を650℃に変更した以外は同様にして供試体を得た。

25 (実施例1)

最上流側に位置するコータから供給するガスに、さらに塩化水素を添

加した以外は、比較例 1 と同様にして供試体を得た。なお、塩化水素の添加量は、混合ガス（被膜形成ガス）の 10 モル%とした。

実施例 1 および比較例 1 ～ 3 から得た供試体にガラス板側から光を照射させ、曇価測定法（J I S K 7 1 0 5 - 1 9 8 1）に基づいて、ヘイズ率を測定した。次いで、供試体の表面から、亜鉛粉末を触媒とする塩酸を用いたエッチングにより、フッ素含有酸化錫膜のみを除去し、酸化珪素膜の表面を露出させた。この表面を走査型電子顕微鏡（S E M）を用いて観察し、膜表面の凹部の平均径と面積比率とを評価した。なお、S E Mによる評価は、膜表面  $4 \mu\text{m}^2$  について行った。これらの結果を表 1 に、またエッチング後の実施例 1 の供試体についてその表面状態を S E Mで観察した状態を図 4 および図 5 に示す。

（表 1）

	凹部平均径 (nm)	凹部面積比率 (%)	ヘイズ率 (%)
比較例 1	100	10	17.2
比較例 2	200	6	15.4
比較例 3	100	4	11.2
実施例 1	300	30	24.1

上記エッチング後の実施例 1 および比較例 1 ～ 3 の供試体について、透過型電子顕微鏡による観察を行ったところ、酸化珪素膜の凹部の下方において、酸化錫膜の孔や窪みが確認された。この凹部の上方では、酸

化錫の結晶粒が極大化する傾向にあった。

また、ヘイズ率の測定の際に、実施例 1 および比較例 1 の両供試体についての波長域 650～1100 nm における拡散光透過率を得た。結果を表 2 に示す。

(表 2) [拡散透過率]

波長 (nm)	1100	1000	900	850	800	750	700	650
比較例 1	0.74	1.28	2.20	3.29	4.24	5.65	7.42	10.01
実施例 1	1.39	2.25	3.66	5.41	7.03	8.92	11.38	14.57

- 5      例えば、波長 850 nm において、比較例 1 では 3.3 % であった拡散光透過率が、実施例 1 では 5.4 % に上昇していた。この波長域における上記程度 (5 % 以上) の高い拡散光透過率は、この供試体が長波長域に高い感度を有する光電変換装置用基板として優れた特性を有することを示している。

10      (実施例 2)

- 第 1 の下地膜が実質的に平坦であり、第 2 の下地膜の表面に凹部が形成された光電変換装置用基板を製造した。フロート法で製造した厚さ 1.1 mm のソーダライムガラスを 100×100 mm に切断し、さらに洗浄し、乾燥させた。このガラス板を CVD 法による成膜装置内に配置し、  
15      500℃ に加熱した。ガラス板のトップ面にモノブチル錫トリクロライド、酸素、窒素からなる混合ガスを供給し、第 1 の下地膜として、膜厚約 30 nm の酸化錫膜を形成した。常温まで冷却した後、この膜の表面

をSEMを用いて観察したところ、酸化錫の結晶成長に伴う微細な表面凹凸のみが確認され、実質的に平坦とみなせる表面となっていた。

次いで、このガラス板を上記成膜装置内に戻し、再度500℃まで加熱した後、モノシラン、酸素、窒素からなる混合ガスを供給し、第2の下地膜として、膜厚約30nmの酸化珪素膜を形成した。引き続き、この酸化珪素膜の表面に、HFガスを吹きつけて膜の表面に凹部を形成し、さらに、モノブチル錫トリクロライド、酸素、水蒸気、窒素、トリフルオロ酢酸からなる混合ガスを供給し、導電膜として、膜厚約850nmのフッ素含有酸化錫膜を形成した。

10 こうして得た供試体は、ヘイズ率が約20%で、波長850nmにおける拡散透過率が3.8%であった。また、この供試体について、上記と同様にして露出させた酸化珪素膜の表面をSEMで観察したところ、凹部の平均径が約200nm、その面積比率が約20%であることが確認された。

15 (比較例4)

酸化珪素膜の表面に、HFガスを吹き付ける工程を省略し、導電膜の形成を省略した以外は、実施例2と同様にして供試体を得た。この供試体の表面(酸化珪素膜の表面)をSEMで観察したところ、膜の表面は平坦であり、凹部は観察できなかった。

20 以上説明したように、本発明によれば、ヘイズ率がさらに高い光電変換装置用基板を得ることができる。この基板は、後処理を施すことなく成膜した状態のままで、導電膜の表面に、光電変換装置の光閉じこめ効果に寄与する凹凸が散在したものとなる。



## 請求の範囲

1. アルカリ成分を含有するガラス板上に、酸化錫、酸化チタン、酸化インジウムおよび酸化亜鉛から選ばれる少なくとも1種を主成分とする
- 5 第1の下地膜と、第2の下地膜と、導電膜とがこの順に形成された光電変換装置用基板であって、前記第2の下地膜の表面に凹部が形成され、前記凹部の面積比率が20%以上50%以下である光電変換装置用基板。
- 10 2. 凹部の平均径が200nm以上600nm以下である請求項1に記載の光電変換装置用基板。
3. 第1の下地膜の表面形状を反映して第2の下地膜の表面に凹部が形成された請求項1に記載の光電変換装置用基板。
- 15 4. 第1の下地膜が孔を含む請求項3に記載の光電変換装置用基板。
5. 第2の下地膜が第1の下地膜と導電膜との間の界面全面に介在している請求項1に記載の光電変換装置用基板。
- 20 6. 第2の下地膜が酸化珪素および酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種を主成分とする請求項1に記載の光電変換装置用基板。
7. 第1の下地膜の膜厚に対する第2の下地膜の膜厚の比率が、0.2
- 25 以上2.0以下である請求項1に記載の光電変換装置用基板。

8. ガラス板がフロートガラスであり、前記フロートガラスのトップ面に、第1の下地膜、第2の下地膜および導電膜が形成された請求項1に記載の光電変換装置用基板。
- 5 9. アルカリ成分を含有するガラス板上またはガラス板製造工程におけるガラスリボン上に、酸化錫、酸化チタン、酸化インジウムおよび酸化亜鉛から選ばれる少なくとも1種を主成分とする第1の下地膜と、第2の下地膜と、導電膜とをこの順に形成する光電変換装置用基板の製造方法であって、
- 10 600℃以上の前記ガラス板上または前記ガラスリボン上に、錫、チタン、インジウムおよび亜鉛から選ばれる少なくとも1種の金属を含む化合物ガスと、前記金属を含まないハロゲン含有ガスとを含む被膜形成ガスを用いた化学気相法を用いて、前記第1の下地膜を、表面に凹部を含む状態で形成する光電変換装置用基板の製造方法。
- 15 10. 第1の下地膜の凹部を反映した凹部が表面に形成されるように、第2の下地膜を成膜する請求項9に記載の光電変換装置用基板の製造方法。
- 20 11. 化合物ガスがハロゲンを含有する請求項9に記載の光電変換装置用基板の製造方法。

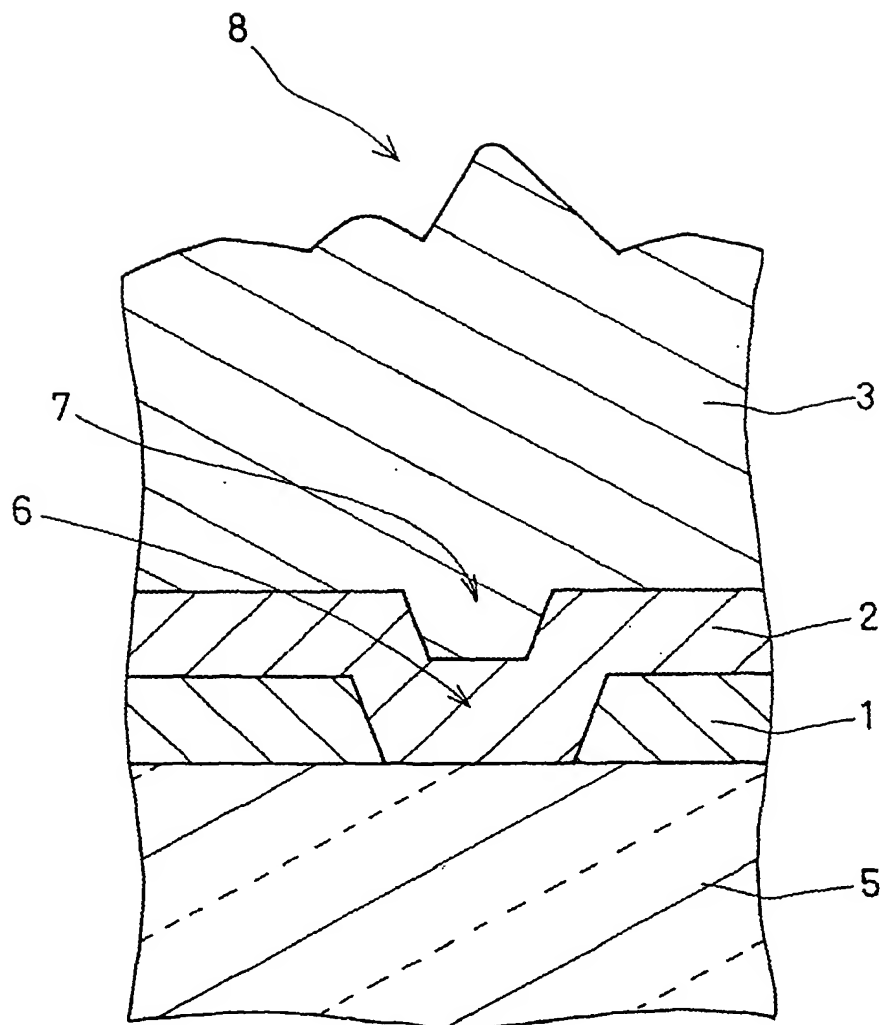


FIG. 1

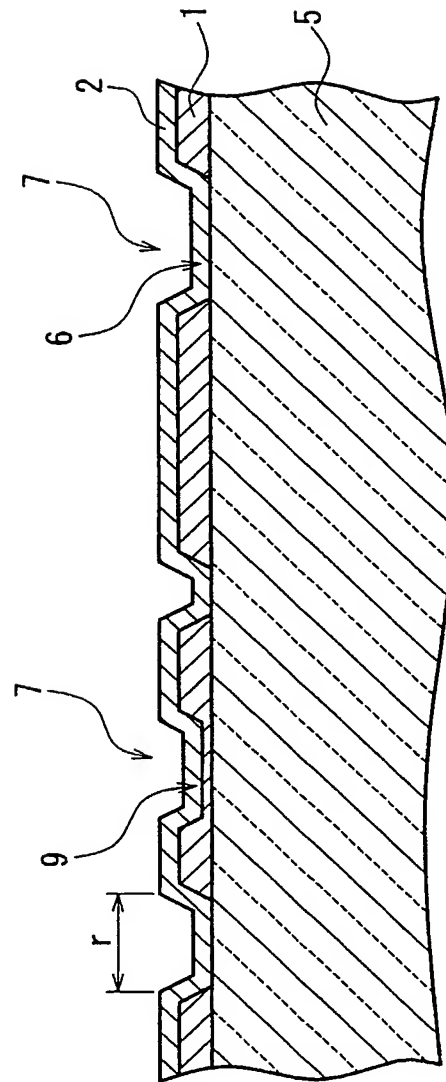


FIG. 2

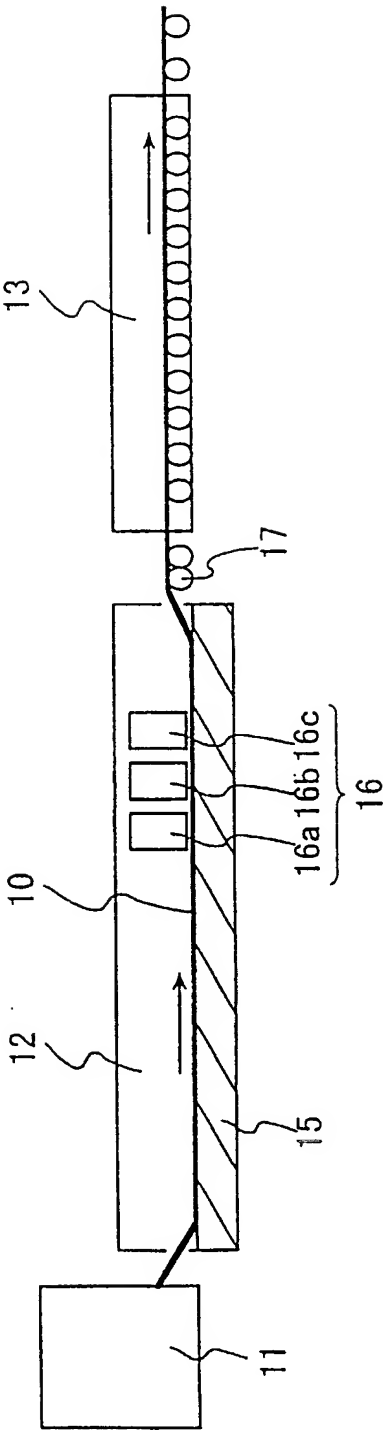


FIG. 3

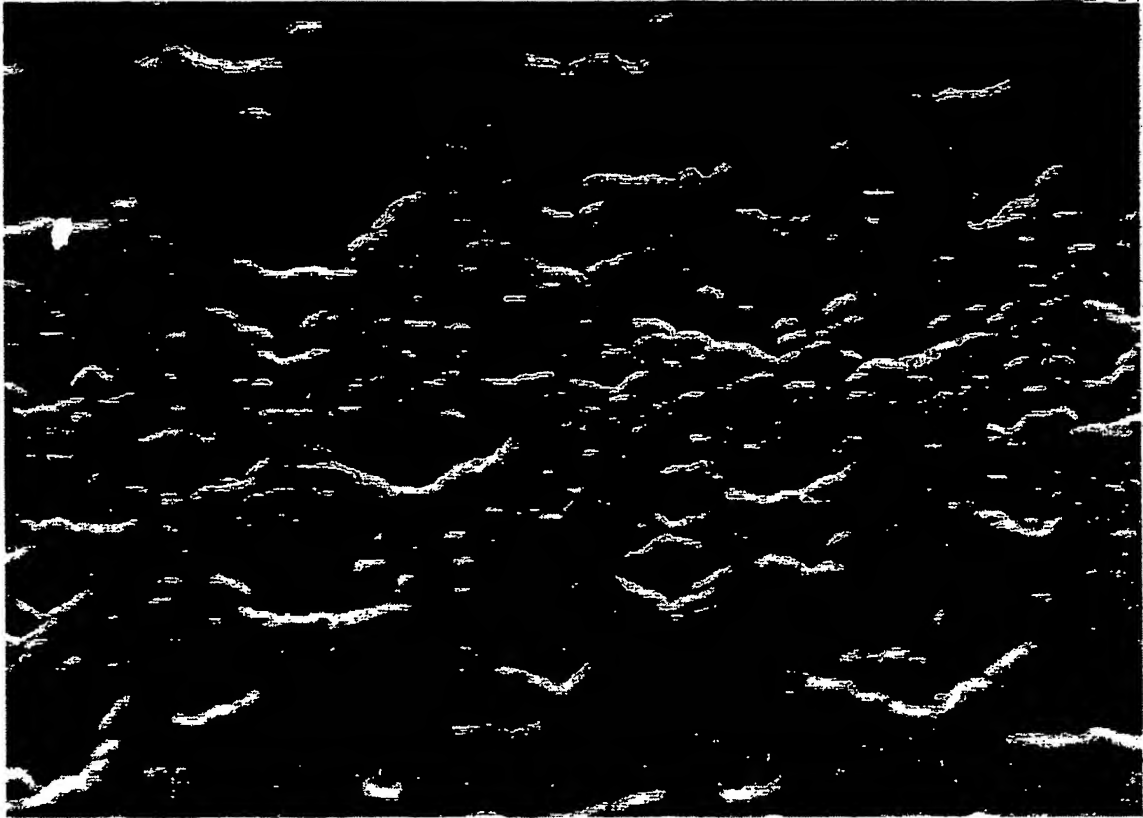


FIG.4

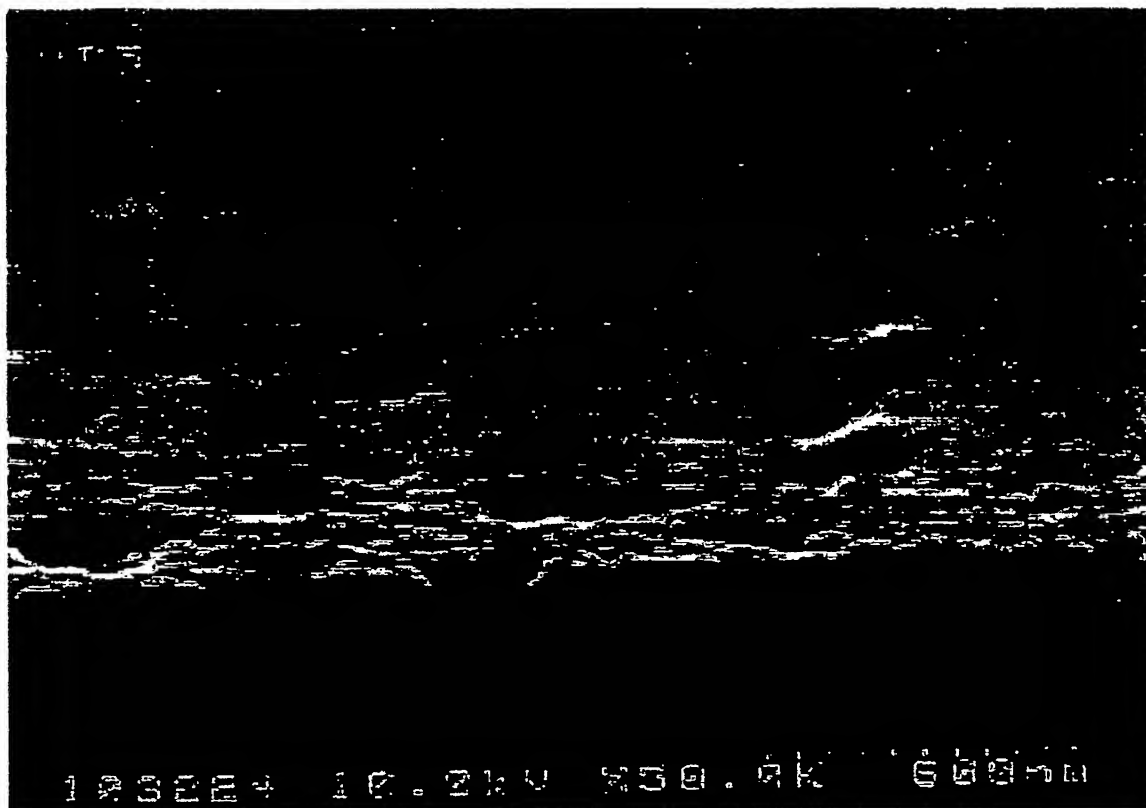


FIG.5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01L31/042, C23C16/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L31/04-31/078, H01B5/00-5/16, C23C16/00-16/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1940-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 1056136 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 29 November, 2000 (29.11.00), Full text; Figs. 1 to 3 & JP 2001-053307 A	1-8 9-11
Y	JP 2001-059175 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 March, 2001 (06.03.01), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	9-11
Y	JP 05-017878 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 26 January, 1993 (26.01.93), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	9-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
08 November, 2002 (08.11.02)

Date of mailing of the international search report  
26 November, 2002 (26.11.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/08096

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4532537 A (RCA Corp.), 30 June, 1985 (30.06.85), Column 3, lines 17 to 41; Fig. 1 & DE 3318852 A & FR 2533755 A & GB 2128020 A & JP 59-061973 A & JP 07-283432 A & US 4663188 A	9-11
Y	JP 63-275187 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 11 November, 1988 (11.11.88), Full text; Figs. 1 to 3 & DE 3851361 C & EP 0290345 A & ES 2063762 T & BR 8802239 A & CA 1310865 A	9-11
A	EP 1061586 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 20 December, 2000 (20.12.00), Full text; Figs. 1 to 6 & JP 2001-060708 A & US 6444898 B	1-11
P,Y	WO 02/43080 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 30 May, 2002 (30.05.02), Claims 14 to 16; page 17, line 5 to page 18, line 6 & JP 2002-252361 A	9-11

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L31/042、C23C16/30

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L31/04-31/078  
H01B 5/00- 5/16  
C23C16/00-16/56

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940年-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971年-2002年  
日本国登録実用新案公報 1994年-2002年  
日本国実用新案登録公報 1996年-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP 1056136 A (Nippon Glass Sheet Co., Ltd.) 2000. 11. 29, 全文, Fig. 1-3 & JP 2001-053307 A	1-8 9-11
Y	JP 2001-059175 A (旭硝子株式会社) 2001. 03. 06, 全文, 図1-4 (ファミリーなし)	9-11
Y	JP 05-017878 A (三洋電機株式会社)	9-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 11. 02

国際調査報告の発送日

26.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

柏崎 康司



2K

3106

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き): 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	1993. 01. 26, 全文, 図1-3 (ファミリーなし)	
Y	US 4532537 A (RCA Corporation) 1985. 06. 30, 第3欄第17~41行, Fig. 1 & DE 3318852 A & FR 2533755 A & GB 2128020 A & JP 59-061973 A & JP 07-283432 A & US 4663188 A	9-11
Y	JP 63-275187 A (日本板硝子株式会社) 1988. 11. 11, 全文, 第1-3図 & DE 3851361 C & EP 0290345 A & ES 2063762 T & BR 8802239 A & CA 1310865 A	9-11
A	EP 1061586 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.) 2000. 12. 20, 全文, Fig. 1-6 & JP 2001-060708 A & US 6444898 B	1-11
PY	WO 02/43080 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.) 2002. 05. 30, 請求項14-16, 第17頁第5行~第18頁第6行 & JP 2002-252361 A	9-11

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**